

⑪ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-13829

⑫ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬公告 昭和63年(1988)3月28日
B 32 B 15/08	1 0 4	2121-4F	
// C 08 J 5/12	CFD	S-2121-4F	
7/04	CFD	7258-4F	
		7446-4F	発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 樹脂被覆鋼板

⑮特 願 昭59-141517

⑯公 開 昭61-20736

⑰出 願 昭59(1984)7月10日

⑱昭61(1986)1月29日

⑲発 明 者	乾 恒 夫	山口県徳山市西北山7417番地
⑲発 明 者	田 中 厚 夫	山口県徳山市江の宮町5番2号
⑲発 明 者	英 哲 広	山口県下松市大字西豊井1963番地
⑲発 明 者	久保田 治 則	山口県光市光井829番地
⑲出 願 人	東洋鋼板株式会社	東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
⑲代 理 人	弁理士 小林 正	
審 査 官	植 野 浩 志	

1

2

⑳特許請求の範囲

1 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム  
の片面に、エポキシ当量400~4000のエポキシ  
樹脂を主成分とし、その硬化剤であるフェノール  
系、ユリヤ系、アミド系、エステル系、アクリル  
系、ウレタン系の1種以上を含有してなる組成物  
を乾燥重量で0.1~5.0g/m<sup>2</sup>塗布した該フィルム  
を、30~200mg/m<sup>2</sup>の金属クロム、クロム水和酸  
化物をクロムとして3~50mg/m<sup>2</sup>有する電解クロ  
ム酸処理鋼板に積層するに際し、組成物塗布面が  
220~260℃に加熱された電解クロム酸処理鋼板の  
片面あるいは両面に相接するように積層してなる  
樹脂被覆鋼板。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、樹脂被覆鋼板に関するものであり、  
更に詳しくは、片面にエポキシ系樹脂層を有した  
二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下  
PET-BOとよぶ）フィルムを220~260℃に加熱  
された電解クロム酸処理鋼板の片面あるいは両面  
にラミネートしてなる樹脂被覆鋼板に関するもの  
である。

〔従来の技術〕

従来、製缶工業においては、ぶりき、電解クロ  
ム酸処理鋼板、アルミニウムなどの金属板に一回

あるいは複数回にわたって塗装が行われてきた。  
このように複数回の塗装を施すことは、焼付工程  
が煩雑であるばかりではなく、多大な焼付時間を  
必要としていた。また、塗膜形成時に多量の溶剤  
成分を排出するため、公害面からも排出溶剤を特  
別の焼却炉に導き焼却しなければならないという  
欠点を有していた。これらの欠点を解決するため  
に熱可塑性樹脂フィルムを金属板に積層しようと  
する試みがなされていた。一例としては、ポリオ  
レフィンフィルムを金属板に積層したもの（特開  
昭53-141786）、共重合ポリエステル樹脂フィル  
ムを金属板に積層したもの（特公昭57-23584）  
あるいは、ポリエステルフィルムを接着剤を用い  
て金属板に積層したもの（特開昭58-39448）な  
どがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、ポリオレフィンフィルムラミ鋼板は耐  
食性、耐熱性に関して満足のいくものではなく、  
共重合ポリエステルラミ鋼板は、コストが高く実  
用性に欠ける欠点を有していた。また、ポリエス  
テルフィルムと金属板の界面に、金属粉末等を含  
有した接着剤層を有したポリエステルフィルムラ  
ミ鋼板は、初期密着性は確保できるもののレトル  
ト殺菌のような高温熱水処理を施すと、接着力の  
低下がみられること、あるいは金属粉末等を含有

しているため、接着剤の薄膜塗布性に欠けるなどの欠点を有していた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記の問題点を解決すべく種々検討を重ねた結果、電解クロム酸処理鋼板の片面あるいは両面に、該鋼板と相接する面に特定のエポキシ樹脂を主成分とした樹脂層を有したPET-BOフィルムを連続的にかつ高速にラミネートすることを特徴としたものである。本発明の方法で得られたポリエステル樹脂被覆鋼板は、加工密着性、加工耐食性に優れるばかりでなく、レトルト処理のような熱水処理を施しても密着性が低下しない画期的なものである。以下、本発明の内容について詳細に説明する。まず、PET-BOフィルムとしてはポリエチレングリコールとテレフタル酸の重縮合物であつて、公知の押し出し機より押し出し加工後フィルム成形され、その後縦、横二軸方向に延伸されたものであつて、フィルム厚みとしては、特に制限するものではないが5~50 $\mu$ mが好ましい。厚みが5 $\mu$ m以下の場合、ラミネート作業性が著しく低下するとともに、充分な加工耐食性が得られない。一方、50 $\mu$ m以上となつた場合は、製缶分野で広く用いられているエポキシフェノール系塗料およびポリエチレン、ポリプロピレンフィルムと比較した時、経済的でない。つぎに、PET-BOフィルムに塗布されるエポキシ樹脂としては、エポキシ当量400~4000のエポキシ樹脂が好ましく、その硬化剤としてはフェノール系、ユリヤ系、アミド系、エステル系、アクリル系、ウレタン系の1種以上が好ましい。硬化剤量は、硬化剤の種類により異なり一義的に決定できないが一般的にエポキシ樹脂固形分100部に対して5~100部添加すればよい。ここでエポキシ樹脂のエポキシ当量を400~4000に規定したのは、エポキシ樹脂の粘着性を防止するためと、硬化後のエポキシ樹脂の加工性を良好にするためである。

エポキシ当量が400以下のエポキシ樹脂を用いた場合、溶液状態でPET-BOフィルムに連続的に塗布し、ドライヤーオープンで十分に溶剤を蒸発せしめた後でも、エポキシ樹脂が粘着性を示すため、フィルム巻き取り作業は可能であつても、巻きほどく作業は全く不可能となり実用には供し得ない。一方、エポキシ当量が4000以上のエポキ

シ樹脂を用いた場合は、硬化剤との硬化反応後のPET-BOフィルムおよび電解クロム酸処理鋼板への密着性が低下する傾向にあるので好ましくない。

つぎに、エポキシ樹脂およびその硬化剤からなる塗布厚みは、特に重要で乾燥重量として0.1~5.0g/ $\text{m}^2$ が好ましく、さらには、0.5~2.0g/ $\text{m}^2$ が好ましい。ここで塗布重量が0.1g/ $\text{m}^2$ 以下になつた場合は、PET-BOフィルムへの連続塗布性に難点が生じ均一塗布が困難となる。一方、塗布重量が5.0g/ $\text{m}^2$ 以上になつた場合は、後述の電解クロム酸処理鋼板とPET-BOフィルムとを加熱一体化させた後、深絞り加工等の苛酷な加工を施すと密着力は低下する傾向にある。また、PET-BOフィルムへの塗布後、ドライヤーオープンにおける溶剤離脱性も低下し作業性が著しく低下する。

つぎに、PET-BOフィルムにエポキシ樹脂およびその硬化剤からなる組成物を溶液状態で塗布後、ドライヤーオープンで乾燥させる工程も重要で、乾燥温度が60~150 $^{\circ}\text{C}$ 内であることが好ましい。乾燥温度が60 $^{\circ}\text{C}$ 以下になつた場合は溶剤離脱性が著しく低下し作業性が大幅に低下する。一方、乾燥温度が150 $^{\circ}\text{C}$ 以上になつた場合は、エポキシ樹脂とその硬化剤の反応が乾燥工程中に著しく進み、その結果、後述の電解クロム酸処理鋼板への密着性が著しく低下してくる。

エポキシ樹脂およびその硬化剤をPET-BOフィルムに塗布する場合の稀釈溶剤としては、特に制限するものではないが、ドライヤーオープンでの乾燥性を考慮した場合、低沸点溶剤の方が好ましい。

エポキシ樹脂およびその硬化剤からなる組成物をPET-BOフィルムへ塗布する工程は、上述の内容で満足し得るものであるが、本目的に差支えない範囲で組成物に美観性を向上させるために染料などの着色剤を添加配合してもよい。

上述のエポキシ樹脂およびその硬化剤からなる組成物は、PET-BOフィルムに連続的に乾燥重量が0.1~5.0g/ $\text{m}^2$ の範囲内に塗布することは可能であるが、該塗布物を連続的に帯状鋼板に塗布することは、非常な制約をうけ事実上困難である。

その理由としては、PET-BOフィルムに比べ

5

て鋼板の形状が平坦性に欠け本発明のような薄膜塗布性が著しく低下するためである。また、プラスチックフィルムのコーターに比べ、鋼板用コーターは設備費が嵩むなど種々の欠点を有している。

つぎに、ラミネートされる鋼板としては、電解クロム酸処理鋼板が前述のエポキシ系組成物に対して優れた密着力を示す。電解クロム酸処理鋼板としては、金属クロムが $30 \sim 200 \text{ mg/ml}$ 、より好ましくは $70 \sim 150 \text{ mg/ml}$ でありクロム水和酸化物がクロムとして $3 \sim 50 \text{ mg/ml}$ 、より好ましくは $8 \sim 20 \text{ mg/ml}$ である電解クロム酸処理鋼板が加工密着性に対して良好な性質を示す。金属クロム量が $30 \text{ mg/ml}$ 以下となった場合は、該エポキシ組成物に対して初期密着は確保できるが、レトルト処理のような熱水処理を施すと、エポキシ樹脂と電解クロム酸処理鋼板との剥離が生じやすくなる。また、耐食性も不十分となり、PET-BOフィルムをラミネートした場合でも、塗膜下腐食が生じやすくなる。

一方水和酸化物クロムが $3 \text{ mg/ml}$ 以下となった場合は、金属クロムの場合と同様にレトルト処理のような熱水処理を施した場合、PET-BOフィルムが容易に剥離するようになる。

一方、金属クロムが $200 \text{ mg/ml}$ 以上になった場合、経済性が大きく低下し、また、水和クロム酸化物の量がクロムとして $50 \text{ mg/ml}$ 以上になった場合は、深絞り加工し、レトルト処理のような熱水処理を施すとPET-BOフィルムが剥離しやすくなる。

つぎに、片面にエポキシ樹脂を塗布したPET-BOフィルムを電解クロム酸処理鋼板にラミネートする工程においては、 $220 \sim 260^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $230 \sim 255^\circ\text{C}$ に加熱された電解クロム酸処理鋼板の片面もしくは両面にエポキシ樹脂を塗布した面が電解クロム酸処理鋼板面に相接するようにラミネートする。ラミネート後は、急冷あるいは徐冷いずれのプロセスを経ても差し支えない。本発明の特徴の1つとして、ラミネート時に瞬時に密着力が出現し、一般に実施されているラミネート後の再加熱などの熱活性化処理を必要としない点があげられる。当然ラミネート後の再加熱処理を施しても差し支えないことはいふ迄もない。ここでラミネート温度が $220^\circ\text{C}$ 以下になった場合は、

6

ラミネート後の密着力は殆んどなく、実用には供し得ない。一方、ラミネート温度が $260^\circ\text{C}$ 以上になった場合、PET-BOフィルムの融点以上となり、PET-BOフィルムの配向結晶がくずれ、加工密着性、加工耐食性が低下する。

電解クロム酸処理鋼板を $220 \sim 260^\circ\text{C}$ 、好ましくは $230 \sim 255^\circ\text{C}$ の範囲内に加熱する方法としては、公知の熱風伝熱方式、抵抗加熱方式誘導加熱方式、ヒーターロール伝熱方式などがあげられ、特に制限するものではないが、設備費、設備の簡素化を考慮した場合、ヒーターロール伝熱方式が好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例にて詳細に説明する。

#### 15 実施例 1

板厚 $0.21 \text{ mm}$ の冷延鋼板を $70 \text{ g/l}$ の水酸化ナトリウム溶液中で電解脱脂し、 $100 \text{ g/l}$ の硫酸溶液で酸洗し水洗した後、無水クロム酸 $60 \text{ g/l}$ フッ化ナトリウム $3 \text{ g/l}$ の溶液中で、電流密度 $20 \text{ A/d ml}$ 、電解液温度 $50^\circ\text{C}$ の条件下で陰極電解処理を施し、ただちに $80^\circ\text{C}$ の温水を用いて湯洗し乾燥した。得られた電解クロム酸処理鋼板の金属クロム量は $120 \text{ mg/ml}$ で、水和酸化クロム量はクロムとして $10 \text{ mg/ml}$ であった。

このように処理された電解クロム酸処理鋼板に、つぎに示す条件で処理されたPET-BOフィルムを、つぎに示す条件で連続的に両面にラミネートした。

PET-BOフィルム	16 $\mu\text{m}$
エポキシ系樹脂乾燥塗布量	1.0 $\text{ g/ml}$
(エポキシ樹脂 (エポキシ当量3000))	80部)
(バラクレゾール系レゾール	20部)
エポキシ系樹脂の乾燥温度	120 $^\circ\text{C}$
鋼板の加熱方法	ヒーターロール方式
ラミネート直前の鋼板温度	245 $^\circ\text{C}$
ラミネート後の冷却方法	徐冷
得られたラミネート鋼板を缶蓋、缶胴寸法の所定寸法に裁断後、公知の製缶方法により缶蓋および継目なし絞り缶を得た。成型した絞り缶に市販のツナドレッシングの内容品をリパックし、缶蓋を二重巻締し、120 $^\circ\text{C}$ で90分加熱殺菌後、50 $^\circ\text{C}$ で6ヶ月の実缶貯蔵テストを行った。実缶テスト後、開缶し缶内面の腐食状態、PET-BOフィルムの密着力を調査したが全く異常は認められなかつ	

た。また、50℃で相対湿度85%の雰囲気下で6ヶ月貯蔵テストを行い、缶蓋の二重巻締近傍の糸状錆、あるいは点錆を調査したが全く異常は認められなかった。

#### 比較例 1

実施例1と同様のPET-BOフィルムを用いて、エポキシ当量310~340のエポキシ樹脂とバラクレゾール系レゾールを実施例1と同様の配合で、乾燥厚み1g/m<sup>2</sup>の塗布量で120℃のドライヤーオープンで乾燥させ、連続的に巻き取った。つぎに、実施例1と同様の処理方法で連続的に電解クロム酸処理鋼板にラミネートしようとしたが、PET-BOフィルムのプロツキングがひどく全くラミネートできなかつた。

#### 実施例 2

板厚0.21mmの冷延鋼板を70g/lの水酸化ナトリウム溶液中で電解脱脂し、100g/lの硫酸溶液で酸洗し水洗した後、無水クロム酸80g/l、硫酸0.8g/l、ケイフツ化ソーダ1g/lの混液中で、電流密度20A/dm<sup>2</sup>、電解液温度50℃の条件下で陰極電解処理を施し、ただちに80℃の温水を用いて湯洗し乾燥した。得られた電解クロム酸処理鋼板の金属クロム量は160mg/m<sup>2</sup>で、水和酸化クロム量はクロムとして22mg/m<sup>2</sup>であつた。

このように処理された電解クロム酸処理鋼板につぎの条件で処理されたPET-BOフィルムをつぎに示す条件で連続的に両面にラミネートした。

PET-BOフィルム	12μm
エポキシ系樹脂乾燥塗布量	0.3g/m <sup>2</sup>
(エポキシ樹脂 (エポキシ当量2500))	75部)
(ブロックイソシアネート硬化剤	25部)
エポキシ系樹脂乾燥温度	100℃
鋼板の加熱方法	ヒーターロール方式
ラミネート直前の鋼板温度	240℃
ラミネート後の冷却方法	徐冷

得られたラミネート鋼板を缶蓋、缶胴寸法の所定寸法に裁断後、公知の製缶方法により缶蓋および継目なし絞り缶を得た。成型した絞り缶に市販のまぐろ油漬の内容品をリパックし、缶蓋を二重巻締し、120℃で90分加熱殺菌後、50℃で6ヶ月の実缶貯蔵テストを行った。実缶テスト後開缶し、内容品のフレーバーおよび缶内面の腐食状態、PET-BOフィルムの密着力を調査したが全

く異常は認められなかつた。また、20℃で相対湿度90%の雰囲気下で6ヶ月貯蔵テストを行い、缶蓋の二重巻締近傍の糸状錆あるいは点錆を調査したが全く異常は認められなかつた。

#### 5 比較例 2

実施例2と同様の電解クロム酸処理鋼板およびラミネート方法を用いて、PET-BOフィルムに、実施例2に示したエポキシ系樹脂を0.02g/m<sup>2</sup>塗布したPET-BOフィルムを電解クロム酸処理鋼板にラミネートした。

得られたラミネート鋼板を実施例2と同様のプロセスで、実缶テスト、貯蔵テストを行った。実缶テスト後、開缶し缶面内の腐食状態、PET-BOフィルムの密着力を調査したところ、絞り缶の底部近傍でPET-BOフィルムの部分的剝離が生じており、その剝離部にまぐろ油漬の内容品が濃縮し電解クロム酸処理鋼板が黒変していた。

#### 実施例 3

板厚0.21mmの冷延鋼板を70g/lの水酸化ナトリウム溶液中で電解脱脂し、100g/lの硫酸溶液で酸洗し水洗した後、無水クロム酸60g/l、フツ化ナトリウム3g/lの溶液中で、電流密度15A/dm<sup>2</sup>、電解液温度50℃の条件下で陰極電解処理を施し、ただちに80℃の温水を用いて湯洗し乾燥した。得られた電解クロム酸処理鋼板の金属クロム量は40mg/m<sup>2</sup>で、水和酸化クロム量はクロムとして5mg/m<sup>2</sup>であつた。

このように処理された電解クロム酸処理鋼板につぎに示す条件で処理されたPET-BOフィルムを、つぎに示す条件で連続的に両面にラミネートした。

PET-BOフィルム	12μm
エポキシ系樹脂乾燥塗布量	1.5g/m <sup>2</sup>
(エポキシ樹脂 (エポキシ当量3000))	80部)
(バラクレゾール系レゾール	20部)
(イエロー系分散染料	10部)
エポキシ系樹脂乾燥温度	120℃
鋼板の加熱方法	ヒーターロール方式
ラミネート直前の鋼板温度	250℃
ラミネート後の冷却方法	5秒後に100℃以下に急冷

得られたラミネート鋼板を缶蓋、缶胴寸法の所定寸法に裁断後、公知の製缶方法により缶蓋および継目なし絞り缶を得た。成型した絞り缶に1%

NaClおよび1%クエン酸の混液を充填し、缶蓋を二重巻締した後、50°Cで6ヶ月貯蔵テストを行った。実験テスト後、開缶し缶内面の腐食状態PET-BOフィルムの密着力を調査したが全く異常は認められなかった。また、内容液をサンプリングし原子吸光分析で鉄溶出量を調査したが、検出限界以下であった。

#### 比較例 3

金属クロム量が15mg/m<sup>2</sup>、クロム水和酸化物のクロムとしての量が60mg/m<sup>2</sup>の電解クロム酸処理鋼板を用いて、実施例3と同様のPET-BOフィルムおよびラミネート条件でラミネート鋼板を得た。

実施例3と同様の缶体および内容物で50°Cで6ヶ月の貯蔵テストを行った。実缶テスト後、開缶し缶内面の腐食状態を調査したところ、缶蓋内面の二重巻締部近辺の加工部が著しく黒変しており、PET-BOフィルムの大副剝離現象が認められた。また、内容品の鉄溶出量を原子吸光分析で調査したところ、12.5ppmの鉄溶出量が認められ、内容液も僅か黄味をおびていた。

#### 実施例 4

板厚0.21mmの冷延鋼板を70g/lの水酸化ナトリウム溶液中で電解脱脂し、100g/lの硫酸溶液で酸洗し水洗した後、無水クロム酸100g/l、硫酸2g/lの溶液中で、電流密度20A/dm<sup>2</sup>、電解液温度50°Cの条件下で陰極電解処理を施し、ただちに80°Cの温水を用いて湯洗し乾燥した。得られた電解クロム酸処理鋼板の金属クロム量は50mg/m<sup>2</sup>で、水和酸化クロムはクロムとして8mg/m<sup>2</sup>であった。

このように処理された電解クロム酸処理鋼板につき示す条件で処理されたPET-BOフィルムを、つぎに示す条件で連続的に両面にラミネートした。

PET-BOフィルム	25μm
エポキシ系樹脂乾燥塗布量	2.0g/m <sup>2</sup>
(エポキシ樹脂(エポキシ当量550))	70部
(ユリヤ系硬化剤)	30部
(ゴールド系分散染料)	5部
エポキシ系樹脂乾燥温度	100°C
鋼板の加熱方法	誘導加熱方式
ラミネート直前の鋼板温度	255°C
ラミネート後の冷却方法	

5秒後に100°C以下に急冷

得られたラミネート鋼板を缶蓋、缶胴寸法の所定寸法に裁断後、公知の製缶方法により缶蓋および継目なし絞り缶を得た。成型した絞り缶に市販のツナ水煮を充填し、120°Cで90分加熱殺菌処理を施した後、缶蓋を二重巻締し、50°Cで6ヶ月貯蔵テストを行った。実缶テスト後、開缶し缶内面の腐食状態、PET-BOフィルムの密着力を調査したが全く異常は認められなかった。

#### 比較例 4

実施例4と同様の電解クロム酸処理鋼板およびPET-BOフィルム、エポキシ系樹脂を用いて210°Cでラミネートした。得られたラミネート鋼板を缶蓋、缶胴寸法の所定寸法に裁断後、絞り加工を施すとPET-BOフィルムが大幅に剝離し実用には供し得ないものであった。

#### 〔発明の効果〕

かくして得られた片面あるいは両面にPET-BOフィルムをラミネートした電解クロム酸処理鋼板は、加工耐食性に優れているため、缶蓋、絞り缶、2回絞り缶などの厳しい加工耐食性が要求される分野にも容易に適用することができる。さらに、ポリエステル系共重合樹脂を缶胴継目用接着剤として応用することにより、接着缶用胴材にも適用できるものである。